Nitrat-Mischelektrolysen mit Malonsäure, mit den sauren Estern der Malonsäure, der Äthyl- und der Dimethyl-malonsäure und der Bernsteinsäure

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Wilhelm Steinbuch

aus Greifensee und Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1943

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0183

Nitrat-Mischelektrolysen mit Malonsäure, mit den sauren Estern der Malonsäure, der Äthyl- und der Dimethylmalonsäure und der Bernsteinsäure

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Wilhelm Steinbuch
aus Greifensee und Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *F. Fichter* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 1. Dezember 1942.

Prof. Dr. *A. Portmann*
Dekan.

Herrn *Wilhelm Steinbuch* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 1. Dez. 1942 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 1. Dez. 1942 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Nitrat-Mischelektrolysen mit Malonsäure, mit den sauren Estern der Malonsäure, der Äthyl- und der Dimethyl-malonsäure und der Bernsteinsäure

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut (anorganische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVI, Fasciculus Secundus, 1943.

Dem Andenken meines lieben Vaters
gewidmet

Meiner lieben Mutter in Dankbarkeit

Nitrat-Mischelektrolysen mit Malonsäure, mit den sauren Estern der Malonsäure, der Äthyl- und der Dimethyl-malonsäure und der Bernsteinsäure.

1. Einleitung.

Die Nitrat-Mischelektrolysen, die bisher mit den Salzen einbasischer[1]) und zweibasischer[2]) Fettsäuren untersucht worden sind, sollten nun ausgedehnt werden auf die sauren Ester zweibasischer Säuren. Denn diese eignen sich ja nach *A. Crum Brown* und *James Walker*[3]) nicht nur vorzüglich zur *Kolbe*'schen Elektrosynthese, sondern sie liefern bei der Elektrolyse als Nebenprodukte auch Ester von Oxysäuren und von ungesättigten Säuren; damit waren die Vorbedingungen geschaffen für die Bildung von organischen Nitraten und Dinitraten. Es hat sich denn auch in der Tat gezeigt, wie aus den folgenden Darlegungen hervorgeht, dass bei der Nitrat-Mischelektrolyse der sauren Ester der Malonsäure und ihrer Homologen sowie der Bernsteinsäure die erwarteten organischen Nitrat-Mischester der einbasischen Oxysäuren manchmal in relativ guter Ausbeute entstehen, wobei freilich die *Kolbe*'sche Synthese meist den grösseren Teil des Materials beansprucht.

Die Gelegenheit wurde auch dazu benützt, das Verhalten der Malonsäure selbst bei der Nitrat-Mischelektrolyse zu prüfen, wie der nächstfolgende Abschnitt zeigt.

2. Nitrat-Mischelektrolysen mit Malonaten.

Die Elektrolyse der Malonate wurde von *v. Miller*[4]), von *E. Bourgoin*[5]), von *J. Petersen*[6]) und von *C. Schall*[7]) untersucht; es entsteht dabei etwas Äthen neben den banalen Abbauprodukten Formaldehyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, sowie Hydroperoxyd, letzteres vermutlich durch Hydrolyse einer Peroxysäure. Es ist anzunehmen, dass die niedrigen Ausbeuten an Äthen bei den älteren Autoren u. a. auch darauf zurückzuführen sind, dass zu verdünnte Lösungen von Malonaten elektrolysiert wurden.

[1]) Helv. **18**, 18, 549, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936); **20**, 1587 (1937); **21**, 620, 891, 1401 (1938); **22**, 1300 (1939); **24**, 253, 398E (1941).
[2]) Helv. **22**, 1529 (1939); **25**, 229 (1942).
[3]) A. **261**, 107 (1891); **274**, 41 (1893).
[4]) J. pr. [2] **19**, 328 (1879).
[5]) Bl. [2] **33**, 423 (1880).
[6]) Z. physikal. Ch. **33**, 699 (1900).
[7]) Z. El. Ch. **22**, 422 (1916).

Unser Elektrolyt enthielt im Liter 270 g Kaliummalonat und 151,5 g Kaliumnitrat; er war also 3-n. an Malonat und 1,5-n. an Nitrat. 250 cm³ dieser Lösung befanden sich in einer Tonzelle; als Anode diente ein gleichzeitig als Rührer wirkendes rotierendes Platinblech von 21,24 cm² Oberfläche, das mit 3,6 Amp. belastet wurde, so dass die anodische Stromdichte 0,169 Amp./cm² erreichte. Im Anolyten wurde während der ganzen Versuchsdauer eine schwach alkalische Reaktion aufrecht erhalten durch Zusatz kleiner Mengen von Kaliumhydrogencarbonat in regelmässigen Zeitabständen. Die Strommenge betrug im ganzen für 250 cm³ Lösung 4826 Amp.-Min., entsprechend 8 Faraday auf 1 Mol Kaliummalonat. Die Kathode, bestehend aus einer von Leitungswasser durchströmten Kupferrohrschlange, lag aussen der Wandung der Tonzelle an und hielt so die Temperatur des Anolyten auf 16—17°. Als Katholyt im äussern Glasgefäss diente 2-n. Kaliumcarbonatlösung.

Im Lauf der Elektrolyse färbte sich der Anolyt gelblich und nahm einen süsslich ätherischen Geruch an; bald zeigten sich kleine Öltröpfchen, die langsam untersanken. Doch ist die Ausbeute gering; 26 derartige Elektrolysen, entsprechend 1014 g Malonsäure, ergaben nach dem Ausziehen mit Äther, Entsäuern der ätherischen Lösung mit Kaliumhydrogencarbonat, Abdampfen des Äthers und Destillieren des Rückstandes mit Wasserdampf nur 4,6 g süsslich riechendes farbloses Öl. Da ca. $^1/_9$ der Malonsäure zurückgewonnen wurde, berechnet sich die Ausbeute auf die verbrauchten 901,3 g $C_3H_4O_4$, unter der nicht ganz richtigen Annahme, das Öl bestehe nur aus Glykol-dinitrat (s. u.), zu 0,7 %.

Bei der Destillation gab das Öl, ausser einem kleinen Vorlauf und einem braunen schmierigen Rückstand, zwei Hauptfraktionen:

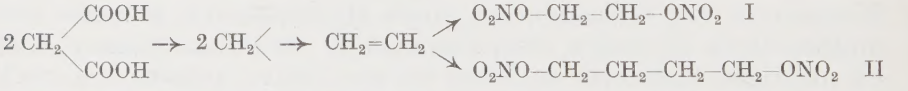
1) Sdp.$_{14\,mm}$ 95—101°, 3,2 g 2) Sdp.$_{12\,mm}$ 120—126°, 1,1 g.

Bei erneuter Destillation ging die Fraktion 1) unter 14 mm Druck bei 94—96° über und besass ein spez. Gewicht $d_{20}^{20} = 1{,}459$.

5,065; 4,604 mg Subst. gaben 2,896; 2,715 mg CO_2 und 1,295; 1,149 mg H_2O
5,195; 4,210 mg Subst. gaben 0,8636; 0,7006 cm³ N_2 (24°, 720 mm; 23°, 722 mm)

$C_2H_4O_6N_2$	Ber. C 15,78	H 2,65	N 18,43%
	Gef. „ 15,59; 16,08	„ 2,86; 2,79	„ 18,10; 18,23%

Nach allen diesen Beobachtungen und nach den Analysenzahlen liegt somit Äthan-diol-dinitrat = Glykol-dinitrat I vor, das aus der Malonsäure auf dem Wege über Methen und Äthen entstanden ist:



F. Fichter und *E. Bloch*[1]) geben als Sdp.$_{11\,mm}$ 88,5—92° und als $d_{21}^{21} = 1{,}476$ an.

Angesichts der durch diese Versuche belegten geringen Ausbeute an Äthen bei der Elektrolyse auch ziemlich konz. Malonatlösungen versteht man, dass die älteren Autoren über die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus der Säure nicht einig waren.

[1]) Helv. **22**, 1530 (1939).

Die höher siedende Fraktion 2) zeigte bei erneuter sorgfältiger Destillation den $Sdp._{12\,mm}$ 124—126° und erwies sich als Butan-diol-(1,4)-dinitrat II.

4,785; 4,245 mg Subst. gaben 4,617; 4,118 mg CO_2 und 1,775; 1,610 mg H_2O
4,475; 4,675 mg Subst. gaben 0,6268; 0,6484 cm³ N_2 (24°, 727 mm; 24°, 728 mm)

$C_4H_8O_6N_2$	Ber. C 26,65	H 4,47	N 15,56%
	Gef. „ 26,32; 26,46	„ 4,15; 4,24	„ 15,40; 15,27%

Der beobachtete Siedepunkt stimmt mit den Angaben von *Fr. Fichter* und *E. Bloch*[1]) überein. Wie bei den Nitrat-Mischelektrolysen der Propionsäure, der Bernsteinsäure und der Lävulinsäure[2]) entstehen also aus dem Primärprodukt Äthen nebeneinander Äthandiol-dinitrat und Butan-diol-(1,4)-dinitrat.

3. Nitrat-Mischelektrolysen mit Malon-äthylestersäure.

510 g krystallisiertes Kaliumsalz der Malon-äthylestersäure, dargestellt nach *M. Freund*[3]) und *F. Marguery*[4]), sowie 303 g Kaliumnitrat wurden zu 1 Liter aufgelöst; die Lösung war also 3-n. an beiden Salzen. Je 100 cm³ davon wurden in dem im Abschnitt 2 beschriebenen Apparat an einer rotierenden Platinblechanode von 12,2 cm² Oberfläche, mit einer Stromstärke von 1,8 Amp. entsprechend einer Stromdichte von 0,15 Amp./cm² elektrolysiert, bei 15° im Anodenraum, mit 8 Faraday auf 1 Mol Malon-äthylestersäure, bei schwach alkalischer, durch regelmässigen Zusatz kleiner Anteile von Kaliumhydrogencarbonat aufrecht erhaltener Reaktion.

Schon gleich bei Beginn beobachtet man die Bildung von angenehm riechendem Öl, das zunächst obenauf schwamm, um im Verlauf der Elektrolyse unterzusinken; die Ölausbeute erreichte in jedem Versuch rund 13 g. Das Rohöl aus einer Reihe von Elektrolysen wurde wie üblich mit Kaliumhydrogencarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann fraktioniert destilliert:

1) Sdp. 70—80°, 0,5 g; 2) $Sdp._{20\,mm}$ 78—88°, 11,5 g; 3) $Sdp._{20\,mm}$ 88—103°, 8,0 g; 4) $Sdp._{15\,mm}$ 103—108°, 15,5 g; 5) nicht ohne Zersetzung destillierbar, 1,5 g

Fraktion 1) war Essigsäure-äthylester; seine Entstehung bei der Elektrolyse der Malon-äthylestersäure haben auch *A. Crum Brown* und *J. Walker*[5]) beobachtet.

Fraktion 2) ging bei erneuter Destillation unter 20 mm Druck fast vollständig zwischen 78 und 81° über, besass ein spezifisches Gewicht d_{20}^{22} 1,2305 und ergab bei der Elementaranalyse die Formel $C_4H_7O_5N$:

5,080; 4,725 mg Subst. gaben 6,045; 5,625 mg CO_2 und 2,075; 2,005 mg H_2O
3,885; 4,490 mg Subst. gaben 0,3332; 0,3871 cm³ N_2 (27°, 721 mm; 30°, 721 mm)

$C_4H_7O_5N$	Ber. C 32,20	H 4,73	N 9,40%
	Gef. „ 32,45; 32,47	„ 4,57; 4,74	„ 9,25; 9,21%

Es handelt sich demnach um das Nitrat des Glykolsäure-äthylesters III, das von *L. Henry*[6]) und von *Bror Holmberg*[7]) be-

[1]) Helv. **22**, 1530 (1939).
[2]) *Fr. Fichter* und *John Herndl*, Helv. **25**, 236 (1942).
[3]) B. **17**, 780 (1884).
[4]) Bl. [3] **33**, 544 (1905).
[5]) A. **274**, 63 (1893).
[6]) Ann. Chim. Phys. [4] **28**, 424 (1873).
[7]) B. **41**, 1342 (1908).

schrieben worden ist; der letzte Autor gibt als $Sdp._{20\,mm}$ 77° und als d_4^{20} 1,235 an.

Durch reduzierende Verseifung mit Bariumhydrogensulfid entstand Glykolsäure, Smp. 78°.

5,690; 5,555 mg Subst. gaben 6,475; 6,350 mg CO_2 und 2,625; 2,655 mg H_2O

$C_2H_4O_3$ Ber. C 31,75 H 5,30%
Gef. „ 31,04; 31,18 „ 5,16; 5,34%

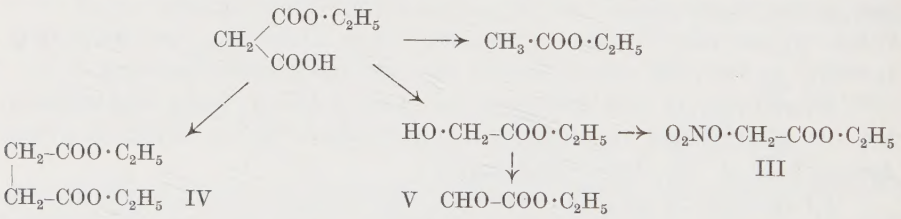
Das nach *P. Mayer*[1]) dargestellte Phenylhydrazid der Glykolsäure schmolz bei 118°; *Mayer* gibt den Smp. 115—120° an.

4,790; 4,390 mg Subst. gaben 10,125; 9,300 mg CO_2 und 2,610; 2,340 mg H_2O
5,140; 4,300 mg Subst. gaben 0,7820; 0,6591 cm³ N_2 (23,5°, 720 mm; 23°, 720 mm)

$C_8H_{10}O_2N_2$ Ber. C 57,80 H 6,06 N 16,87%
Gef. „ 57,65; 57,78 „ 6,09; 5,96 „ 16,59; 16,75%

Fraktion 3) war ein Gemisch von wenig Glykolsäure-äthylesternitrat mit viel Bernsteinsäure-diäthylester IV; der letztere ist das normale und erwartete Produkt der Elektrosynthese nach *A. Crum Brown* und *J. Walker* aus Malon-äthylestersäure. Fraktion 4) bestand aus fast reinem Bernsteinsäure-diäthylester, der bei erneuter Destillation unter 15 mm Druck bei 104—105° siedete. Die kleine Fraktion 5) endlich enthielt auf Grund ihres Reduktionsvermögens gegenüber Silberdiamminsalz Glyoxylsäure-äthylester V, den auch *A. Hickling* und *J. V. Westwood*[2]) bei der Elektrolyse der Malon-äthylestersäure erhielten.

Die Ergebnisse der Nitrat-Mischelektrolyse der Malon-äthylestersäure können wir in folgendem Formelschema zusammenfassen:



4. Nitrat-Mischelektrolysen mit Äthyl-malon-äthylestersäure[3]).

Der Anolyt enthielt in 100 cm³ 59,45 g äthyl-malonestersaures Kalium und 15,17 g Kaliumnitrat, er war somit 3-n. an Äthyl-malon-äthylestersäure VI und 1,5-n. an Kaliumnitrat. Der Katholyt war 2-n. Kaliumcarbonatlösung, der Apparat derselbe wie in den Abschnitten 2 und 3, die anodische Stromdichte 0,164 Amp./cm², die Temperatur 18°, die Strommenge 8 Faraday auf 1 Mol Äthyl-malon-äthylestersäure, und die Reaktion des Anolyten durch Hydrogencarbonat-Zusatz dauernd schwach alkalisch.

Während der Elektrolyse sammelten sich gelbliche Öltropfen von stark ätherischem Geruch unter dem Anolyten an, die roh etwa 20 g

[1]) Z. physiol. Ch. **38**, 140 (1903). [2]) Soc. **1938**, 1039.

[3]) Wir danken der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel für die Bereitstellung von Äthyl-malonsäure-diäthylester.

wogen. Das Produkt aus 4 Elektrolysen wurde in Äther aufgenommen, mit Kaliumhydrogencarbonatlösung entsäuert, getrocknet, von Äther befreit und fraktioniert destilliert:

1) Sdp.$_{29\ mm}$ 40—78°, 8 g; 2) Sdp.$_{17\ mm}$ 86—97°, 21 g; 3) Sdp.$_{14\ mm}$ 97—105°, 6 g; 4) Sdp.$_{14\ mm}$ 105—118°, 20 g; 5) Sdp.$_{0.3\ mm}$ 105—120°, 14 g; 6) unter 0,3 mm Druck und bei 160° Ölbadtemperatur nicht mehr destillierbar, 6 g.

Fraktion 1) siedete unter gewöhnlichem Druck bei 128—143°, war ungesättigt und bestand im wesentlichen aus Crotonsäure-äthylester VII, den auch *A. Crum Brown* und *J. Walker*[1]) bei der Elektrolyse des äthyl-malonestersauren Kaliums beobachtet hatten. Die Verseifung ergab Crotonsäure vom Smp. 72°.

4,060; 4,540 mg Subst. gaben 8,265; 9,265 mg CO_2 und 2,520; 2,800 mg H_2O

$C_4H_6O_2$ Ber. C 55,79 H 7,02%
Gef. „ 55,52; 55,66 „ 6,94; 6,90%

Fraktion 2) ging bei einer erneuten Destillation unter 17 mm Druck bei 87—91° über, gab starke Blaufärbung mit Diphenylamin-reagens und bestand aus dem Nitrat des α-Oxy-buttersäure-äthylesters VIII:

0,1883; 0,2121 g Subst. gaben im Nitrometer 23,38; 26,6 cm³ NO (19°, 741 mm; 19°, 741 mm)

$C_6H_{11}O_5N$ Ber. N 7,91 Gef. N 7,21; 7,15%

Das Nitrat der α-Oxy-buttersäure vom Smp. 45° hat *H. Duval*[2]) beschrieben.

Der Nitrat-Ester wurde reduzierend verseift mit Bariumhydrogensulfid und lieferte dabei α-Oxy-buttersäure, die über ihr Zinksalz gereinigt wurde und dann bei 41° schmolz und unter 14 mm Druck bei 138° siedete; *C. A. Bischoff* und *P. Walden*[3]) geben als Sdp.$_{14\ mm}$ 140°, als Smp. 40—42° an; *W. Markownikoff*[4]) findet den Smp. 43—44°.

3,550; 2,785 mg Subst. gaben 5,945; 4,670 mg CO_2 und 2,490; 1,870 mg H_2O

$C_4H_8O_3$ Ber. C 46,13 H 7,74%
Gef. „ 45,67; 45,73 „ 7,85; 7,51%

Das daraus dargestellte p-Toluidid bildete farblose Nädelchen aus Wasser und schmolz in Übereinstimmung mit *C. A. Bischoff* und *P. Walden*[5]) bei 112—113°.

4,415; 4,285 mg Subst. gaben 10,970; 10,625 mg CO_2 und 3,035; 2,980 mg H_2O
3,595; 4,235 mg Subst. gaben 0,2499; 0,2866 cm³ N_2 (25°, 721 mm; 24°, 724 mm)

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. C 68,35 H 7,83 N 7,25%
Gef. „ 67,77; 67,62 „ 7,69; 7,78 „ 7,54; 7,40%

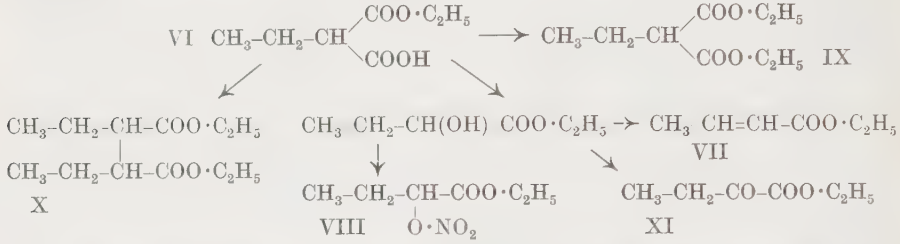
Fraktion 3) bestand aus einem Gemisch vom Nitrat des α-Oxy-buttersäure-äthylesters VIII mit dem bei der Elektrolyse zurückgebildeten Äthyl-malonsäure-diäthylester IX.

[1]) A. **274**, 59 (1894).
[2]) C. r. **137**, 1263 (1903); Bl. [3] **31**, 245 (1905).
[3]) A. **279**, 103 (1894).
[4]) A. **153**, 242 (1871). [5]) loc. cit., S. 105.

Fraktion 4) und Fraktion 5) enthielten die durch Elektrosynthese entstandenen beiden isomeren symmetrischen Diäthylbernsteinsäure-diäthylester X, aus denen durch Verseifung die entsprechenden Säuren von den Smp. 129 und 191° erhalten wurde.

In Fraktion 6) endlich steckt vielleicht Propionyl-ameisensäure-äthylester XI.

Wieder geben wir ein Formelschema zur Zusammenfassung der Ergebnisse:



Das interessante Nitrat des α-Oxy-buttersäure-äthylesters VIII entsteht bei dieser Elektrolyse in ziemlich guter Ausbeute.

5. Nitrat-Mischelektrolysen mit Dimethyl-malon-äthylestersäure[1]).

Der Anolyt enthielt in 100 cm³ 49,5 g dimethyl-malon-äthylestersaures Kalium und 12,6 g Kaliumnitrat, er war also 2,5-n. an Dimethyl-malon-äthylestersäure XII und 1,25-n. an Kaliumnitrat. Die Apparatur war dieselbe wie in Abschnitten 2, 3 und 4, ebenso der Katholyt. Die anodische Stromdichte betrug 0,164 Amp./cm², die Temperatur 18°, die Strommenge 8 Faraday auf 1 Mol Dimethyl-malon-äthylestersäure. Die schwach alkalische Reaktion wurde durch regelmässigen Zusatz kleiner Portionen von Kaliumhydrogencarbonat aufrecht erhalten.

Das ätherisch riechende gelbliche Rohöl aus 4 Elektrolysen, von denen jede etwa 20 g ergeben hatte, wurde mit Äther gesammelt, mit Kaliumhydrogencarbonat entsäuert, gewaschen, getrocknet, von Äther befreit und fraktioniert destilliert:

1) Sdp.$_{17\ mm}$ 41—60°, 11 g; 2) Sdp.$_{11\ mm}$ 60—84°, 6 g; 3) Sdp.$_{10\ mm}$ 84—92°, 12,5 g; 4) Sdp.$_{10\ mm}$ 92—105°, 7 g; 5) Sdp.$_{10\ mm}$ 105—130°, 23,5 g; 6) Sdp.$_{2\ mm}$ 125—130°, 5 g; 7) nicht ohne Zersetzung destillierbar, 9 g.

Fraktion 1) siedete unter gewöhnlichem Druck zwischen 115 und 121° und bestand aus dem Äthylester der Methacrylsäure XIII, den auch *A. Crum Brown* und *J. Walker*[2]) bei der Elektrolyse der Dimethyl-malon-äthylestersäure als Nebenprodukt erhalten hatten. Die daraus durch Verseifung gewonnene Methacrylsäure wurde mit frisch destilliertem Anilin im Ölbad auf 190° erhitzt, bis eine Probe beim Reiben in der Kälte erstarrte, und das so gewonnene β-Anilino-isobuttersäure-anilid aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert;

[1]) Einen Teil des benötigten Dimethyl-malonsäure-diäthylesters erhielten wir in verdankenswerter Weise von der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel.

[2]) A. **274**, 48, 56 (1893).

Smp. 120°. *W. Autenrieth* und *C. Pretzell*[1]) geben 122° als Schmelzpunkt an.

2,820; 2,690 mg Subst. gaben 7,780; 7,415 mg CO_2 und 1,810; 1,730 mg H_2O
3,530; 2,895 mg Subst. gaben 0,3455; 0,2865 cm³ N_2 (19°, 721 mm; 19°, 721 mm)

$C_{16}H_{13}ON_2$ Ber. C 75,54 H 7,14 N 11,02%
Gef. „ 75,24; 75,18 „ 7,18; 7,19 „ 10,86; 10,90%

Die kleine Fraktion 2) besteht aus einem Gemisch von 1) und 3), ihr höchstsiedender Teil wurde mit 3) vereinigt.

Fraktion 3) wurde zur weiteren Reinigung wiederholt destilliert und gab schliesslich eine Hauptmenge vom $Sdp._{10\,mm}$ 89—91°, die mit Diphenylaminreagens sofort kräftige Blaufärbung zeigte, und sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zersetzte. Es handelte sich demnach um ein Nitrat, und zwar um das Nitrat des α-Oxy-isobuttersäure-äthylesters XIV, das unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben ist[2]); es war nicht völlig frei von den nächstliegenden Fraktionen.

0,0799; 0,0692 g Subst. gaben im Nitrometer 9,81; 8,44 cm³ NO (14°, 735 mm; 14°, 737 mm)

$C_6H_{11}O_5N$ Ber. N 7,91 Gef. N 7,06; 7,01%

Die reduzierende Verseifung mit Bariumhydrogensulfid lieferte α-Oxy-isobuttersäure vom $Sdp._{12\,mm}$ 112° und vom Smp. 78°, entsprechend den Angaben von *A. J. Sacharow*[3]) und von *T. Noguchi* und *M. Kawanami*[4]). Beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 140° am Steigrohr entstand das α-Oxy-isobuttersäure-p-toluidid vom Smp. 131°; *A. Tigerstedt*[5]) gibt als Smp. 132—133° an.

2,830; 3,400 mg Subst. gaben 7,060; 8,495 mg CO_2 und 1,950; 2,360 mg H_2O
2,680; 3,125 mg Subst. gaben 0,1784; 0,2107 cm³ N_2 (21°, 722 mm; 21°, 722 mm)

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. C 68,35 H 7,83 N 7,25%
Gef. „ 68,04; 68,14 „ 7,71; 7,76 „ 7,34; 7,44%

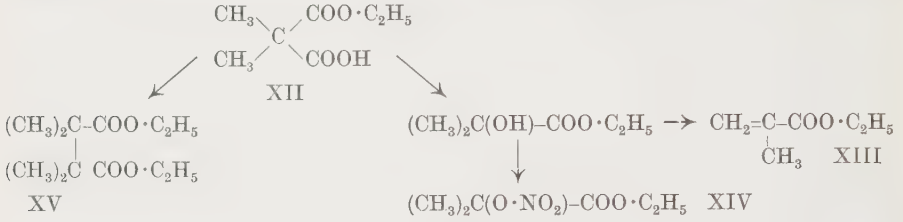
Die kleine Fraktion 4) war ein Gemisch des eben erwähnten Nitrats des α-Oxy-isobuttersäure-äthylesters mit Dimethyl-malonsäure-diäthylester, der bei der Elektrolyse entstanden war. Durch Verseifung erhielten wir daraus Dimethyl-malonsäure, Smp. 189°[6]).

Die Fraktionen 5) und 6) bestanden, trotz der teilweise zu hohen Siedepunkte, aus dem synthetischen Tetramethyl-bernsteinsäure-diäthylester XV; bei erneuter Destillation ging die Hauptmenge unter 12 mm Druck bei 106—110° über und lieferte bei der Verseifung Tetramethyl-bernsteinsäure, die bei 192° schmolz; *A. Crum Brown* und *J. Walker*[7]) geben 195° an.

[1]) B. **36**, 1270 (1903).
[2]) Das Nitrat der α-Oxy-isobuttersäure hat *H. Duval*, C. r. **137**, 1262 (1903); Bl. [3] **31**, 246 (1904), dargestellt. [3]) C. **1939**, II, 3557.
[4]) C. **1939**, I, 3741. [5]) B. **25**, 2929 (1892).
[6]) *W. H. Perkin*, Soc. **83**, 1237 (1903), gibt als Smp. 190° an, *W. Koenigs* und *J. Hoerlin*, B. **26**, 2049 (1893), 192—193°. [7]) A. **274**, 50 (1893).

In der Fraktion 7) steckte ebenfalls Tetramethyl-bernsteinsäure, vielleicht neben ihrem Anhydrid.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse führt zu folgendem Formelschema:



6. Nitrat-Mischelektrolysen mit Bernstein-äthylestersäure.

Der Anolyt enthielt in 100 cm³ 46 g bernstein-äthylestersaures Kalium und 12,6 Kaliumnitrat, er war also 2,5-n. an Bernstein-äthylestersäure XVI und 1,25-n. an Kaliumnitrat. Die Apparatur und die übrigen Verhältnisse, Stromdichte, Strommenge, Temperatur und Alkalinität des Anolyten sowie Katholyt waren genau wie in den Abschnitten 2—5.

Das erhaltene, stark süsslich riechende Rohöl aus 5 Elektrolysen — in jedem einzelnen Versuch wurden davon rund 20 g erhalten — sammelte sich am Boden der Tonzelle an und wurde wie üblich mit Äther aufgenommen, entsäuert, gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert.

1) $Sdp._{37\ mm}$ 31–80°, 0,5 g; 2) $Sdp._{12\ mm}$ 88–95°, 26,5 g; 3) $Sdp._{12\ mm}$ 95–106°, 6 g; 4) $Sdp._{12\ mm}$ 106—128°, 24 g; 5) $Sdp._{0,2\ mm}$ 104—132°, 23 g; 6) nicht ohne Zersetzung destillierbar, 17 g.

Fraktion 1) besteht aus Acrylsäure-äthylester XVII, den sowohl *A. Crum Brown* und *J. Walker*[1]) als *L. Bouveault*[2]) bei der Elektrolyse der Bernstein-äthylestersäure beobachtet haben.

Aus Fraktion 2) liess sich eine Hauptportion vom $Sdp._{11\ mm}$ 92 bis 93° herausdestillieren, die mit Diphenylaminreagens augenblicklich starke Blaufärbung gab, beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck explodierte, und mit konz. Schwefelsaure versetzt, nitrose Gase entwickelte; es handelt sich um das Nitrat des β-Oxy-propionsäure-äthylesters XVIII. Unser Präparat besass das spez. Gewicht d_{13}^{14} 1,2022, enthielt aber der Elementaranalyse nach vermutlich noch Bernsteinsäure-diäthylester aus der Fraktion 3).

4,800; 4,659 mg Subst. gaben 6,685; 6,500 mg CO_2 und 2,475; 2,380 mg H_2O
5,310; 5,625 mg Subst. gaben 0,3974; 0,4170 cm³ N_2 (24°, 724 mm; 24°, 724 mm)

$C_5H_9O_5N$	Ber. C 36,79	H 5,56	N 8,59%
	Gef. „ 37,98; 38,05	„ 5,77; 5,71	„ 8,19; 8,12%

Die reduzierende Verseifung mit Bariumhydrogensulfid ergab bei vorsichtiger Aufarbeitung unter Vermeidung des Erhitzens in saurer Lösung (um die Bildung von Acrylsäure auszuschliessen)

[1]) A. **274**, 48 (1893). [2]) Bl. [3] **29**, 1042 (1903).

β-Oxy-propionsäure (Hydracrylsäure), die mit konz. Jodwasserstoffsäure 6 Stunden lang im Einschmelzrohr aus 100° erwärmt β-Jodpropionsäure vom Smp. 83,5° lieferte; nach *J. W. Baker*[1]) liegt der Smp. der β-Jodpropionsäure bei 80—82°, nach *E. P. Wightman* und *H. C. Jones*[2]) bei 85°.

4,325; 4,190 mg Subst. gaben 2,840; 2,780 mg CO_2 und 0,990; 0,940 mg H_2O
11,280; 11,530 mg Subst. gaben 13,320; 13,630 mg AgJ

$C_3H_5O_2J$	Ber. C 18,01	H 2,52	J 63,47%
	Gef. „ 17,91; 18,09	„ 2,56; 2,51	„ 63,83; 63,90%

Fraktion 3) bestand im wesentlichen aus dem bei der Elektrolyse gebildeten Bernsteinsäure-diäthylester nebst dem Nitrat des β-Oxy-propionsäure-äthylesters, und lieferte bei der reduzierenden Verseifung mit Bariumhydrogensulfid als Hauptprodukt Bernsteinsäure.

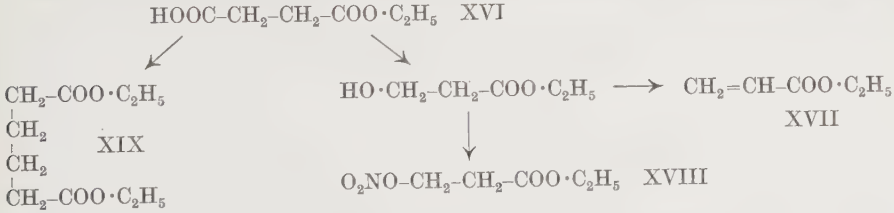
Fraktion 4) und 5) wurden vereinigt und erneut destilliert; die Hauptmenge siedete dann unter 11 mm Druck zwischen 117 und 124° und bestand aus Adipinsäure-diäthylester XIX, dem normalen synthetischen Produkt aus Bernstein-äthylestersäure.

In der Fraktion 6) steckte der von *L. Bouveault* entdeckte Ester, der ungefähr der Formel $C_{15}H_{26}O_6$ entspricht, dessen Strukturformel aber bis jetzt nicht aufgeklärt worden ist[3]):

4,330; 4,335 mg Subst. gaben 9,340; 9,335 mg CO_2 und 3,310; 3,375 mg H_2O

$C_{15}H_{26}O_6$	Ber. C 59,56	H 8,67%	
	Gef. „ 58,83; 58.73	„ 8,55; 8,71%	

Die Ergebnisse der Nitrat-Mischelektrolyse der Bernstein-äthylestersäure lassen sich in folgendem Formelschema zusammenfassen:



7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

a) Die Elektrolyse eines Gemisches von Kaliummalonat und Kaliumnitrat liefert in geringer Ausbeute Äthan-diol-(1,2)-dinitrat und Butan-diol-(1,4)-dinitrat.

b) Die Nitrat-Mischelektrolyse des malon-äthylestersauren Kaliums liefert das Nitrat des Glykolsäure-äthylesters, neben dem synthetischen Bernsteinsäure-diäthylester, Essigsäure-äthylester, und etwas Glyoxylsäure-äthylester.

c) Die Nitrat-Mischelektrolyse des äthyl-malon-äthylestersauren Kaliums liefert das Nitrat des α-Oxy-buttersäure-äthylesters neben

[1]) Soc. **1933**, 216. [2]) Am. **46**, 76 (1911).
[3]) Vgl. *Fr. Fichter* und *A. Maritz*, Helv. **22**, 265 (1939).

den beiden isomeren synthetischen Diäthyl-bernsteinsäure-diäthylestern, sowie Crotonsäure-äthylester, Äthyl-malonsäure-diäthylester, und vielleicht Propionyl-ameisensäure-äthylester.

d) Die Nitrat-Mischelektrolyse des dimethyl-malon-äthylestersauren Kaliums liefert das Nitrat des β-Oxy-isobuttersäure-äthylesters, neben Tetramethyl-bernsteinsäure-diäthylester, Methacrylsäure-äthylester, und Dimethylmalonsäure-diäthylester.

c) Die Nitrat-Mischelektrolyse der Bernstein-äthylestersäure liefert das Nitrat des β-Oxy-propionsäure-äthylesters neben Adipinsäure-diäthylester, Acrylsäure-äthylester, Bernsteinsäure-diäthylester und dem Ester $C_{15}H_{26}O_6$.

f) In den vier Fällen b), c), d) und e) bilden sich bei der Nitrat-Mischelektrolyse neben den bekannten synthetischen Produkten und ausser den ebenfalls bekannten Nebenprodukten die Nitrate der nach der *Hofer*- und *Moest*'schen Reaktion entstehenden Oxysäureester, entsprechend den Alkylnitraten bei der Nitrat-Mischelektrolyse einbasischer Fettsäuren. Dinitrate von Glykolen bzw. den diesen entsprechenden Dioxysäure-estern wurden in keinem Fall isoliert; dass solche in den höchstsiedenden, nicht mehr destillierbaren Anteilen stecken, ist wenig wahrscheinlich. Ebensowenig sind Nitrate von höhern molekularen Mono-oxysäure-estern, entsprechend z. B. dem Butanolnitrat aus der Propionat-Nitrat-Mischelektrolyse aufgefunden worden.

Wir danken dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques-Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* für die Gewährung von Mitteln.

Curriculum vitae

Ich, Wilhelm Steinbuch von Basel und Greifensee, wurde als Sohn des Ewald Steinbuch, Chemiker, und seiner Gattin Marguerite, geb. Lecomte, am 22. Juni 1912 in Monthey geboren.

Nach Absolvierung der hiesigen Primarschule, der Unterstufe des Humanistischen Gymnasiums, der ersten Klasse der Oberen Realschule und anschliessend der Ecole Nouvelle de la Suisse Romande in Lausanne bestand ich im Frühjahr 1932 das Eidgenössische Maturitätsexamen Typus B in Fribourg. Hierauf begann ich mein Chemiestudium an der Universität Basel an der Anstalt für anorganische Chemie, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* und bestand das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie im Dezember 1936. Bis Mitte Wintersemester 1938/39 arbeitete ich auf dem Gebiet der organischen Chemie, zuerst unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* und später unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *P. Ruggli*. Nach Ablegung des Vorexamens in organischer Chemie vor Herrn Prof. Dr. *P. Ruggli* im Dezember 1938, begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* die vorliegende Arbeit, die, durch die langen Aktivdienstleistungen verzögert (ca. 600 Diensttage), im Juni 1942 ihren Abschluss fand.

Im Verlauf meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: *A. L. Bernoulli†*, *P. Buchner*, *H. Erlenmeyer*, *Fr. Fichter*, *H. O. L. Fischer*, *A. Hagenbach*, *W. Kuhn*, *H. Rupe*, *P. Ruggli*, *O. Schuepp*, *G. Senn*, *W. Vischer*.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Meinen speziellen Dank möchte ich auch Herrn Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* für sein wohlwollendes Entgegenkommen aussprechen. Ganz besonders aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter*, für die äusserst wohlwollende Förderung meines Studiums und der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.